16

Digitized by Google

Estratto dalla *Gazzetta medica italiana — toscana*
Anno VI, Serie II, n° 31.

Firenze, Tipografia di Federigo Bencini

Digitized by Google

Sulla estrazione del carbonio da alcuni ossalati.
Nota di Egidio Pollacci *Maestro di Farmacia nello Spedale di Siena.*

Il carbone, di cui fanno tanto uso le scienze, le arti e l'Industria, è di facilissima preparazione, non occorrendo nella maggior parte dei casi, che sia affatto scevro dalle materie estranee che l'accompagnano, per ricevere quelle tante applicazioni delle quali esso è suscettibile. La cosa per altro è assai diversa se vogliasi non più del carbone ordinario, ma il vero, e puro carbonio. Si è creduto in passato di avere del carbonio bastantemente puro per la combustione delle materie organiche carbo-idrogenate, e segnatamente di quelle resinose; ma il corpo che ne resulta, conosciuto più specialmente col nome di *nero fumo*, è assai più impuro del carbone comune, ottenuto, siccome è noto, mediante la carbonizzazione, o la distillazione del legno. Il Braconnot che ha analizzato alcune qualità di nero fumo, oltre ai solfati di potassa e di calce, al fosfato di calce ferruginoso, e al cloruro di potassio vi ha riscontrato pur anco la presenza della silice, sostanze che non possono togliersi al nero di fumo nell'assoluta totalità.

Vero è che tutte queste materie saline non s'incontrano nel nero fumo ottenuto per la combustione degli olj, o dei grassi; ma è vero altresì che anche in questo caso non mancano in esso le materie pirogenate, nè la presenza dell'idrogene, sostanze che bastano per renderlo impuro, e che obbligano a sottoporlo prima al trattamento del calore in vasi chiusi, poi a quello del cloro in corrente prolungata a fine di condurlo sempre più prossimo alla purezza del carbonio elementare.

Attese tali difficoltà per avere il carbonio puro dalle sostanze di natura organica, si cercò d'isolarlo da alcuno de' suoi composti inorganici. Fra gli altri venne proposto l'ioduro di carbonio, come quello che per il calore poteva abbandonare l'iodio e lasciare il

carbonio libero; ma a questo metodo oggi non si fa più ricorso, sapendosi che il composto annunziato da Serulias per ioduro di carbonio è un corpo di composizione ternaria, e più precisamente quello che porta il nome di perioduro di formile o iodoforme, conforme alla formula C^2HI^3.

Altri poi hanno consigliato di isolare il carbonio dal carbonato di calce, ed io appunto mi propongo di qui stabilire un confronto fra questo metodo, che venne proposto dal Tennant, con altro che mi appartiene, e che ha per oggetto di estrarre il carbonio dagli ossalati e segnatamente da quello di calce.

Il metodo del Tennant consiste nel promiscuare del carbonato di calce con la metà circa del proprio peso di fosforo entrambi in particelle minutissime; il che fatto, s'introduce il miscuglio in un tubo di vetro lutato e chiuso in una delle sue estremità, poi si espone per qualche tempo all'azione di un forte calore. Si toglie in ultimo il tubo dal fuoco, e lasciatolo raffreddare, vi si trova una materia polverulenta di colore nerastro, colore ch'è dovuto al carbonio che trovasi promiscuato col fosfato di calce prodottosi. Non resta che trattare la massa con acido cloridrico allungato, poi con acqua e quindi filtrare, per averne sul filtro il carbonio nello stato di purità.

Impiego io pure del fosforo per decomporre l'ossalato di calce, colla differenza però, che la decomposizione non l'effettuo in tubi di vetro, per la ragione che il fosforo riducendosi con celerità in vapore, la materia vien lanciata fuori del tubo non senza grave pericolo dell'operatore; il fosforo non l'adopro in polvere, chè in questo stato con troppa facilità s'incendia, ma in trucioli od in fettuccie; amministro il calore in un modo che è pure diverso da quello che viene seguito nel processo Tennant; e finalmente, per allontanare quanto più è possibile la projezione della materia, promiscuo alla medesima dei frammenti grossolani di cristallo.

Ciò premesso, eccomi all'esposizione di questo nuovo processo.

Divido colle debite cautele, e nel modo poc'anzi indicato, 1 p. di fosforo puro (1), io pongo quindi in un piccolo cilindretto di porcellana biscotta del diametro presso a poco di un pollice e della lunghezza di circa tre (2), verso sopra ad esso 2 p. di ossalato di calce purissimo preventivamente promiscuato a del cristallo in

(1) In questa esperienza, come nelle altre di cui sarà fatta menzione, la quantità del fosforo impiegato è stata maggiore di quella necessaria a convertire tutto l'ossigeno dell'acido ossalico in acido fosforico; e ciò per la ragione, che una porzione di fosforo innalzandosi sotto forma vaporosa sfugge sempre alla reazione.

(2) I cilindretti di cui io mi sono servito, e che si prestano assai bene per questo genere di esperienze, sono di quelli impiegati nella costruzione delle pile alla Bausen.

grossolani frammenti, e in ultimo chiudo l'apertura del cilindro con adattato coperchio. Ciò fatto, colloco verticalmente il cilindro in un piccolo fornelletto, lo circondo in tutta la sua lunghezza di carbone, tranne nella parte superiore, dove ne pongo un poco dell'acceso per diffondere la combustione in quello sottostante, la quale viene da me sollecitata spingendovi dell'aria dall'alto in basso, sinchè non cominciano a svilupparsi dei vapori fosforici. Così abbiamo il vantaggio che il fosforo non assume la forma vaporosa, se non quando l'ossalato si trova già nell'attitudine favorevole ad essere decomposto, mentrechè applicando il calore dal basso all'alto, o sivvero ponendo direttamente il continente fra i carboni ardenti, si ha l'inconveniente che la maggior parte del fosforo sfugge, senza portare azione veruna sulla materia per la quale attraversa.

Il termine dell'operazione ci viene annunziato dalla cessazione dei vapori fosforici. Dimodochè, cessato lo sviluppo dei ridetti vapori, non resta che togliere il cilindro dal fuoco, nettare accuratamente la materia carbonosa dai frammenti di cristallo interposti, trattarla a caldo con acido cloroidrico diluto e separarla dal liquido per mezzo del filtro; e la polvere nera, così ottenuta, lavata con acqua fino a spogliarla completamente della calce, e quindi calcinata in vasi chiusi, si troverà fornita dei caratteri del puro carbonio, non escluso quello di scomparire senza lasciar residuo, quando calcinata sia sopra una lamina di platino, in contatto dell'ossigeno atmosferico.

Ecco il resultato di alcuni esperimenti comparativi, che tra per la Clemenza del Principe, e tra per le amorevoli cure dell'illustre Persona che regola attualmente con tanta sapienza il vasto e pio Stabilimento di S. Maria Nuova ed annessi, io poteva eseguire, parte nel Laboratorio del mio Maestro Sig. Prof. Damiano Casanti, e parte in quello chimico-farmaceutico; operando sopra 1000 parti delle seguenti materie:

	Carbonio ottenuto		Carbonio ottenuto
Acido ossalico	00,00	Acido carbonico . .	00,000
Bi-ossalato di potassa. .	62,50	Carbonato di potassa .	13,880
Quadriossalato di potassa	48,61	Bi-carbonato di potassa.	10,416
Ossalato di soda. . . .	119,99	Carbonato di soda . .	13,880
Bi-ossalato di Soda. . .	62,50	Bi-carbonato di soda .	6,940
Ossalato di calce. . . .	145,83	Carbonato di calce. .	13,880 (1).

(1) Checchè se ne dica, per quanto io ho potuto verificare, è cosa ben difficile ottenere il carbonio dal carbonato di calce; ho ripetuto molte volte, e colla maggior possibile diligenza, queste esperienze, ma non ho mai potuto averne del carbonio che in piccolissima quantità, ed alcune volte non ne ho avuta nemmeno la presenza. Due sole volte, avendo condotto

in qual modo potremo ora renderci conto delle reazioni che danno luogo alla ripristinazione di questo carbonio? Esso non può esserci somministrato che dall' acido carbonico agendo su i carbonati, e dall' acido ossalico operando sugli ossalati; dimodochè le ragioni, per le quali si rende libero, saranno le stesse tanto nell' uno come nell' altro caso.

Ciò premesso, dirò, che seguendo le idee di coloro che mi hanno preceduto nella teoria di questo processo mi converrebbe ammettere, che il fosforo in grazia di una elevata temperatura si appropri l' ossigeno dell' acido carbonico di mano in mano che questo stesso acido si sviluppa dal carbonato di calce per produrre di tal guisa dell' acido fosforico e quindi del fosfato di calce, che resta frammisto al carbonio divenuto libero. Se però si voglia considerare, che l' azione chimica non si esercita che a minime distanze, o quando i corpi si trovano in contatto o presso che in contatto gli uni degli altri, e che nel caso di corpi gassosi per ordinario fa d' uopo, perchè l' affinità possa mettersi in atto, che le loro molecole si trovino molto ravvicinate e in qualche modo pressate le une contro le altre, allora si troverà motivo per ritenere, che l' acido carbonico debba soggiacere più facilmente all' azione disossidante del fosforo fino a che si trova chimicamente combinato con la base alcalina, di quello che quando da questa svincolatosi abbia già acquistata la forma di fluido aeriforme.

D' altronde, per quanto io mi sappia, non abbiamo esperienze che provino la ripristinazione del carbonio dall' acido carbonico gassoso per opera del fosforo; chè anzi per quanto nella preparazione del fosforo medesimo, si trovino in contatto di questo metalloide e l' ossido di carbonio e l'acido carbonico ad un' elevatissima temperatura, pure non per questo si è rinvenuto sinora carbonio ripristinato.

Vero è che qui potrebbe obbiettarsi, che in tal caso la decomposizione dell' ossido di carbonio, e dell'acido carbonico non ha luogo per la ragione che in contatto di questi due gas e del fosforo non si trova la calce, o in altri termini, perchè manca la base che deve stimolare l' ossigeno dei nominati gas a combinarsi col fosforo; ma il resultato dell' esperienza che passo a descrivere anche a quest' obiezione toglie, per quanto mi sembra, quel valore che a prima giunta mostra di possedere.

In un tubo infuocato, nel quale in antecedenza era stata posta della calce, ho fatto pervenire simultaneamente dei gas acido carbonico, e del vapore di fosforo; ho ripetuto in vari modi quest' esperienza, ma non mi è mai riuscito averne del carbonio ridotto.

l' esperienza nel modo stesso che per l' ossalato di calce, sono riuscito ad ottenere 2 grani di carbonio da 2 dramme di carbonato di calce, il che vuol dire p. 13,880 per 1000.

Vogliamo noi finalmente una prova che confermi le già fatte considerazioni, e la quale dimostri che il carbonio, che si ripristina dai carbonati per l' azione del fosforo resta isolato prima che l' acido si distacchi dalla base alcalina? Questa prova io credo, emergerà luminosa dal considerare che come si ricava il carbonio dal carbonato di calce, possiamo in pari modo ottenerlo dal carbonato di potassa e da quello di soda; carbonati che non si spogliano del loro acido nemmeno quando sia elevatissima la temperatura alla quale si trovano sottoposti. Per quanto mi sembra, il ragionamento ci porta dunque a spiegare la separazione del carbonio sia dagli ossalati come dai carbonati, nel modo seguente.

L' affinità, o meglio l' azione chimica, che lega l'acido carbonico alla calce si indebolisce di mano in mano che aumenta la temperatura, ma prima che l' acido carbonico si stacchi dalla sua base, prima che desso perda lo stato concreto, vien decomposto dal fosforo, non tanto perchè questo ad un' elevata temperatura spiega una forte affinità per l' ossigeno, quant' anche perchè la calce del carbonato tendendo a combinarsi coll' acido fosforico, che in quelle condizioni va producendosi, ne facilita la decomposizione.

Del resto, siccome la quantità del carbonio che può aversi dagli ossalati, è d' assai superiore a quella che ci viene somministrata dai carbonati, e perchè l' ossalato di calce in specie, oltre a darlo in copia, lo offre puro e con molta facilità, per queste ragioni mi sono indotto a far conoscere i resultati delle esperienze da me eseguite in proposito, colla speranza che i resultati ottenuti siano sufficienti a mostrare, che nel caso in cui si voglia del carbonio ridotto con mezzi chimici da qualcuno dei suoi composti inorganici, giova il ricorrere di preferenza al puro ossalato di calce di quello che al carbonato della medesima base.

Digitized by Google